

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-184572

(P2016-184572A)

(43) 公開日 平成28年10月20日(2016.10.20)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 10/052 (2010.01)	H O 1 M 10/052	5 E 0 7 8
H O 1 G 11/62 (2013.01)	H O 1 G 11/62	5 H 0 2 4
H O 1 G 11/30 (2013.01)	H O 1 G 11/30	5 H 0 2 9
H O 1 M 10/0568 (2010.01)	H O 1 M 10/0568	5 H 0 5 0
H O 1 M 10/0567 (2010.01)	H O 1 M 10/0567	
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 18 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2016-18296 (P2016-18296)	(71) 出願人	000005821
(22) 出願日	平成28年2月2日(2016.2.2)		パナソニック株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2015-64915 (P2015-64915)		大阪府門真市大字門真1006番地
(32) 優先日	平成27年3月26日(2015.3.26)	(71) 出願人	504132272
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		国立大学法人京都大学
(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願(平成26年度独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構「革新型蓄電池先端科学基礎研究事業 革新型蓄電池先端科学基礎研究開発」共同研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願)			京都府京都市左京区吉田本町36番地1
		(74) 代理人	100101683
			弁理士 奥田 誠司
		(74) 代理人	100155000
			弁理士 喜多 修市
		(74) 代理人	100180529
			弁理士 梶谷 美道
		(74) 代理人	100125922
			弁理士 三宅 章子
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 電気化学エネルギー蓄積デバイス

(57) 【要約】

【課題】金属塩化物を電極活物質として用い、反応可逆性に優れた電気化学エネルギー蓄積デバイスを提供する。

【解決手段】電気化学エネルギー蓄積デバイスは、正極活物質を含む正極、負極活物質を含む負極、および、非水電解液を含む。非水電解液は、 $Li(XSO_2NSO_2Y)$ (ただし、XおよびYは、F、 C_nF_{2n+1} 、 $(CF_2)_m$ のいずれかである。また、 $(CF_2)_m$ は環状のイミドアニオンを形成する。)で表される電解質塩と、前記電解質塩が可溶な有機溶媒と、両末端がOHでないポリエチレングリコールとを含む。正極活物質はCu、BiまたはAgの塩化物を含み、負極活物質はリチウムを含む。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極活物質を含む正極、

負極活物質を含む負極、および、

$Li(XSO_2NSO_2Y)$ (ただし、 X および Y は、 F 、 C_nF_{2n+1} 、 $(CF_2)_m$ のいずれかである。また、 $(CF_2)_m$ は環状のイミドアニオンを形成する。) で表される電解質塩と、前記電解質塩が可溶な有機溶媒と、両末端が OH でないポリエチレングリコールとを含み、正極および負極と接する非水電解液を備え、

前記正極活物質が Cu 、 Bi または Ag の塩化物を含み、前記負極活物質がリチウムを含み、

前記非水電解液は常温で単相の溶液であり、前記電解質塩の前記有機溶媒に対する溶解度を超える割合で前記電解質塩を含んでいる、電気化学エネルギー蓄積デバイス。

【請求項 2】

前記有機溶媒がテトラヒドロフランである

請求項 1 に記載の電気化学エネルギー蓄積デバイス。

【請求項 3】

前記有機溶媒がプロピレンカーボネートである

請求項 1 に記載の電気化学エネルギー蓄積デバイス。

【請求項 4】

前記正極活物質が、 $CuCl_2$ 、 $CuCl$ 、 $BiCl_3$ 、または、 $AgCl$ を含む請求項 1 に記載の電気化学エネルギー蓄積デバイス。

【請求項 5】

前記正極は充電状態で $LiCl$ を含む

請求項 1 に記載の電気化学エネルギー蓄積デバイス。

【請求項 6】

前記負極活物質がリチウム金属である

請求項 1 に記載の電気化学エネルギー蓄積デバイス。

【請求項 7】

前記負極活物質がマグネシウム金属と塩化リチウムとの混合物、または、リチウムとマグネシウムとの合金である

請求項 1 に記載の電気化学エネルギー蓄積デバイス。

【請求項 8】

前記マグネシウム金属、および、前記リチウムとマグネシウムとの合金は、マグネシウム化合物を負極に用いた電池の充電によって生成する

請求項 7 に記載の電気化学エネルギー蓄積デバイス。

【請求項 9】

前記マグネシウム化合物は塩化マグネシウムである

請求項 8 に記載の電気化学エネルギー蓄積デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本願は、電気化学エネルギー蓄積デバイスに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、非水電解液二次電池のエネルギー密度を高める研究開発は、ますます、盛んになっている。非水電解液二次電池は、携帯電話、携帯情報機器、ラップトップコンピュータ

10

20

30

40

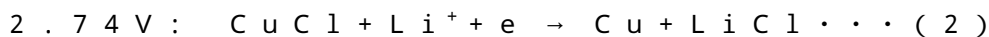
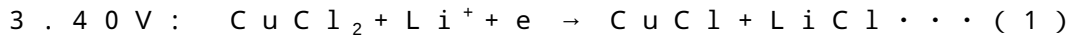
50

、ビデオカメラ、携帯ゲーム機器などの電子機器の電源として、また、電動工具、掃除機、ロボットなどの駆動用電源として、さらに、ハイブリッド電気自動車、プラグインハイブリッド電気自動車、燃料電池自動車などにおける電気モーターの駆動あるいは補助する電源として使用される。

【0003】

非水電解液二次電池のエネルギー密度を高めるためには、電気容量の大きい材料を電極の活物質として使う必要がある。たとえば、塩化第二銅 (CuCl_2) を正極活物質に、リチウム金属を負極活物質に使う場合には、(1) および (2) 式のような反応によって、 399 mAh/g の電気容量を得ることができる。この値は、今日リチウムイオン電池の正極活物質として使われている $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ の電気容量の約 3 倍に相当する。なお、(1) および (2) 式の先頭に記した電位は、塩化第二銅、塩化第一銅 (CuCl)、および、塩化リチウム (LiCl) の標準生成自由エネルギーにもとづいて計算した値である。

10



【0004】

塩化第二銅 (CuCl_2) を正極活物質に使う非水電解液二次電池は特許文献 1 に記載されており、フッ素化溶媒を非水電解液の溶媒として使用することが提案されている。たとえば、トリフルオロプロピレンカーボネート (TFPC と略記) を用い、電解質塩としてヘキサフルオロリン酸リチウム (LiPF_6) を 1 M 濃度で、塩化リチウム (LiCl) を 2.4 mM 濃度 (特許文献 1 では、 100 mg/l と記載) で溶解した非水電解液において、塩化第二銅の放電 (還元) を行くと、(1) 式に続いて (2) 式の反応が起きるとされている。ここで、TFPC を使用する理由は、塩化第二銅の電解液への過剰な溶解を抑制し、自己放電を防止するためである。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2004 - 47416 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0006】

上述したような金属塩化物を正極活物質として用いる二次電池において、より良好な反応可逆性、つまり、より良好な充放電の可逆性が求められていた。本願の、限定的ではない例示的なある実施形態は、金属塩化物を正極活物質として用い、反応可逆性に優れた電気化学エネルギー蓄積デバイスを提供する。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本願の一実施形態による電気化学エネルギー蓄積デバイスは、正極活物質を含む正極、負極活物質を含む負極、および、 $\text{Li}(\text{XSO}_2\text{NSO}_2\text{Y})$ (ただし、X および Y は、F、 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ 、 $(\text{CF}_2)_m$ のいずれかである。また、 $(\text{CF}_2)_m$ は環状のイミドアニオンを形成する。) で表される電解質塩と、前記電解質塩が可溶な有機溶媒と、両末端が OH でないポリエチレングリコールとを含み、正極および負極と接する非水電解液を備え、前記正極活物質が Cu、Bi または Ag の塩化物を含み、前記負極活物質がリチウムを含む。

40

【発明の効果】

【0008】

本願に開示された電気化学エネルギー蓄積デバイスによれば、非水電解液は金属塩化物の過剰な溶解を抑制し、活物質としての反応可逆性を向上させることができる。よって、金属塩化物を正極活物質とする高いエネルギー密度の電気化学エネルギー蓄積デバイスが実現する。

50

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】図1は、塩化ビスマス正極活物質とする非水電解液二次電池において、種々の比率でポリエチレングリコールジメチルエーテルを含む電解液を用い放電を行ったときの電圧変化を示す。

【図2】図2は、塩化ビスマス正極活物質とする非水電解液二次電池において、1サイクル目と4サイクル目の充放電曲線を示す。

【図3】図3は、塩化ビスマスに塩化リチウムなどを混合した正極と、テトラヒドロフランを含む非水電解液を用いる二次電池の放電曲線を示す。

【図4】図4は、塩化ビスマスに塩化リチウムなどを混合した正極と、プロピレンカーボネートを含む非水電解液を用いる二次電池の放電曲線を示す。

【図5】図5は、塩化第二銅を正極活物質とする非水電解液二次電池において、種々の比率でポリエチレングリコールジメチルエーテルを含む電解液を用い放電を行ったときの電圧変化を示す。

【図6】図6は、塩化第二銅を正極活物質とする非水電解液二次電池において、1サイクル目の充放電曲線を示す。

【図7】図7は、銅のナノ粉末と塩化リチウムを含む正極を用いる非水電解液二次電池において、リチウム金属を負極とする場合の充電曲線、および、塩化マグネシウムを負極とする場合の充放電曲線を示す。

【図8】図8は、塩化銀を正極活物質とする非水電解液二次電池において、1サイクル目と4サイクル目の充放電曲線を示す。

【図9】図9は、コイン型非水電解液二次電池の一実施形態を示す断面図である。

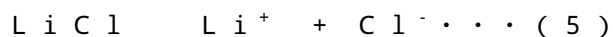
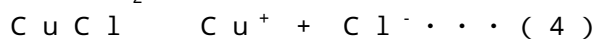
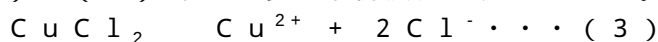
【発明を実施するための形態】

【0010】

本願発明者は、特許文献1に開示された非水電解液二次電池を詳細に検討した。上記の(1)式および(2)式において、左向きの反応、すなわち、充電反応は進みにくい。放電生成物である塩化リチウムが有機溶媒に難溶であることによる。

【0011】

(1)式を例にとると、塩化第二銅(CuCl_2)、塩化第一銅(CuCl)、および、塩化リチウム(LiCl)では、電池の開回路状態(平衡状態)において、それぞれ、(3)~(5)式のような平衡反応が起きている。



【0012】

すなわち、それぞれの物質は解離して塩素イオンを放出し得る。(1)式の反応を左方向に進ませるには、(4)式や(5)式における平衡反応を右方向にずらすことによって、塩素イオンを生成し、(1)式の充電反応に利用できるようにすることが好ましい。具体的には、塩素イオンを十分な濃度で電解液に溶解させることが好ましい。このような電解液は塩素イオン伝導性を有する。一方、そのような電解液は、(3)式に示されるように、充電で生成した塩化第二銅の溶解を促進すると考えられ、電池の自己放電の原因となる。

【0013】

このように、従来技術によれば、正極活物質に金属塩化物を用いる非水電解液二次電池を実現する場合、放電生成物である塩化リチウムが難溶性であるため、充電によって元の金属塩化物に戻すことが難しかった。一方で、塩化リチウムを解離させる有機溶媒では、金属塩化物の有機溶媒への溶解度が高くなり、自己放電が進行しやすくなるという問題があった。

【0014】

本願発明者は、このような課題に鑑み、金属塩化物の電極活物質としての反応可逆性に

優れた電気化学エネルギー蓄積デバイスを想到した。本願の一実施形態による電気化学エネルギー蓄積デバイスの概要は以下の通りである。

[項目 1]

正極活物質を含む正極、負極活物質を含む負極、および、 $Li(XSO_2NSO_2Y)$ (ただし、 X および Y は、 F 、 C_nF_{2n+1} 、 $(CF_2)_m$ のいずれかである。また、 $(CF_2)_m$ は環状のイミドアニオンを形成する。)で表される電解質塩と、前記電解質塩が可溶な有機溶媒と、両末端が OH でないポリエチレングリコールとを含み、正極および負極と接する非水電解液を備え、前記正極活物質が Cu 、 Bi または Ag の塩化物を含み、前記負極活物質がリチウムを含む電気化学エネルギー蓄積デバイス。この構成によれば、非水電解液は、リチウムイミド、有機溶媒およびポリエチレングリコール誘導体を含むことにより、電極反応に必要な金属塩化物を溶解し、かつ、金属塩化物の過剰な溶解を抑制する。このため、活物質としての金属塩化物が効率よく可逆反応を行うことができ、サイクル特性に優れ、自己放電が抑制された、金属塩化物を正極活物質とする高いエネルギー密度の電気化学エネルギー蓄積デバイスが実現する。

10

[項目 2]

前記非水電解液は常温で単相の溶液であり、前記電解質塩の前記有機溶媒に対する溶解度を超える割合で前記電解質塩を含んでいる、項目 1 に記載の電気化学エネルギー蓄積デバイス。この構成によれば、非水電解液は、より確実に電極反応に必要な金属塩化物を溶解し、かつ、金属塩化物の過剰な溶解を抑制する。

20

[項目 3]

前記有機溶媒がテトラヒドロフランである項目 2 に記載の電気化学エネルギー蓄積デバイス。

[項目 4]

前記有機溶媒がプロピレンカーボネートである項目 2 に記載の電気化学エネルギー蓄積デバイス。

[項目 5]

前記正極活物質が、 $CuCl_2$ 、 $CuCl$ 、 $BiCl_3$ 、または、 $AgCl$ を含む項目 1 に記載の電気化学エネルギー蓄積デバイス。

[項目 6]

前記正極は充電状態で $LiCl$ を含む項目 1 に記載の電気化学エネルギー蓄積デバイス。

30

[項目 7]

前記負極活物質がリチウム金属である項目 1 に記載の電気化学エネルギー蓄積デバイス。

[項目 8]

前記負極活物質がマグネシウム金属と塩化リチウムとの混合物、または、リチウムとマグネシウムとの合金である項目 1 に記載の電気化学エネルギー蓄積デバイス。

[項目 9]

前記マグネシウム金属、および、前記リチウムとマグネシウムとの合金は、マグネシウム化合物を負極に用いた電池の充電によって生成する項目 8 に記載の電気化学エネルギー蓄積デバイス。

40

[項目 10]

前記マグネシウム化合物は塩化マグネシウムである項目 9 に記載の電気化学エネルギー蓄積デバイス。

【 0015 】

以下、本開示による電気化学エネルギー蓄積デバイスの実施形態を詳細に説明する。電気化学エネルギー蓄積デバイスは二次電池、キャパシタ、ハイブリッドキャパシタ等、充電および放電によって繰り返し電荷を蓄積することが可能なデバイスおよび一次電池を含む総称である。

【 0016 】

50

本実施形態の電気化学エネルギー蓄積デバイスは、正極活物質を含む正極、負極活物質を含む負極、および正極および負極と接する非水電解液を備える。非水電解液は、 $Li(XSO_2NSO_2Y)$ (ただし、 X および Y は、 F 、 C_nF_{2n+1} 、 $(CF_2)_m$ のいずれかである。また、 $(CF_2)_m$ は環状のイミドアニオンを形成する。)で表される電解質塩と、電解質塩が可溶な有機溶媒と、両末端が OH でないポリエチレングリコール(以下、ポリエチレングリコール誘導体と呼ぶ。)とを含む。正極活物質は Cu 、 Bi または Ag の塩化物を含み、負極活物質はリチウムを含む。以下、本実施形態の各構成要素を詳細に説明する。

【0017】

1. 電気化学エネルギー蓄積デバイスの各構成要素

10

1.1 非水電解液

本開示の電気化学エネルギー蓄積デバイスにおける非水電解液は、リチウムイミド、有機溶媒およびポリエチレングリコール誘導体を含む。リチウムイミドは、電解質塩として、有機溶媒およびポリエチレングリコール誘導体の混合体に溶解している。

【0018】

本開示の非水電解液に用いられるリチウムイミドは、 $Li(XSO_2NSO_2Y)$ で示される。ここで、 X および Y は、 F 、 C_nF_{2n+1} 、 $(CF_2)_m$ のいずれかである。 n 、 m は1以上の整数である。 $Li(XSO_2NSO_2Y)$ は、 Li^+ をカチオンとし、 $(XSO_2NSO_2Y)^-$ をアニオンとする塩である。 X と Y とは同じであってもよいし、異なってもよい。 X が $(CF_2)_m$ である場合、 Y も $(CF_2)_m$ であることが好ましい。この場合、 $(XSO_2NSO_2Y)^-$ は、 N および S を含む複素環状のイミドアニオンを形成する。

20

【0019】

例えば、鎖状のイミドアニオンを含むリチウムイミドとして、 $Li(FSO_2)_2N$ 、 $Li(FSO_2)(CF_3SO_2)N$ 、 $Li(CF_3SO_2)_2N$ 、 $Li(C_2F_5SO_2)_2N$ 、 $Li(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)N$ などがあげられる。また、環状のイミドアニオンを含む塩として、 $Li(CF_2SO_2)_2N$ (5員環を形成)や $LiCF_2(CF_2SO_2)_2N$ (6員環を形成)などがあげられる。 $Li(CF_3SO_2)_2N$ (リチウムビストリフルオロメタンスルホンイミド、以下、 $LiTFSI$ と略す。)を用いることが最も好ましい。

【0020】

リチウムイミドは有機溶媒に高濃度で溶解し、その溶液は長期に渡っても変色せず、安定である。例えば、リチウムイミドが、リチウム・ビス(トリフルオロメタンスルホン)イミド($Li(CF_3SO_2NSO_2CF_3)$ 、 $LiTFSI$ と略記)であり、 $LiTFSI$ を溶解する有機溶媒がテトラヒドロフラン(THF と略記)である場合、 $LiTFSI/THF = 4/6$ (モル比)の組成で、透明な非水電解液を得ることができる。このような溶液では、 THF は、すべて、リチウムイオンなどに溶媒和しており、塩化第二銅($CuCl_2$)のような金属塩化物を溶解するのに必要な溶媒が欠乏する。参考として、今日のリチウムイオン電池では、およそリチウム塩/有機溶媒 = $4/44$ (モル比)の濃度の非水電解液が使われている。このように、電解質塩が高濃度で溶解された非水電解液はカチオンとアニオンからなる溶融塩の特性を帯び、イオン性物質である塩化リチウム($LiCl$)の解離を促進するようになる。このため、上記の(5)式の解離平衡が右にずれるようになる。また、同じように、(4)式で表される、溶解度の低い塩化第一銅($CuCl$)の解離平衡も右にずれる。したがって、(1)式における左向きの反応、すなわち、充電反応が進みやすくなる。

30

40

【0021】

高塩濃度の非水電解液は粘度が高くなる。このような特性も、充電状態の塩化第二銅($CuCl_2$)の過剰な溶解を抑制し、(3)式で表される活物質表面での解離平衡を良好に保つことにつながる。

【0022】

非水電解液に含まれる有機溶媒は、環状カーボネート、鎖状カーボネート、環状エーテルまたは鎖状エーテルである。

50

【 0 0 2 3 】

環状カーボネートとしては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネートなどがあげられる。

【 0 0 2 4 】

鎖状カーボネートとしては、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルブチルカーボネート、メチルペンチルカーボネートなどがあげられる。

【 0 0 2 5 】

環状エステルとしては、 γ - ブチロラクトン、 α - メチル - γ - ブチロラクトン、 γ - バレロラクトン、フラノン、3 - メチル - 2 (5 H) - フラノン、 α - アンゲリカラクトンなどがあげられる。

10

【 0 0 2 6 】

鎖状エステルとしては、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、酪酸メチル、吉草酸メチル、カブロン酸メチル、エナント酸メチルなどがあげられる。

【 0 0 2 7 】

環状エーテルとしては、テトラヒドロフラン、2 - メチルテトラヒドロフラン、2 , 5 - ジメチルテトラヒドロフラン、1 , 3 - ジオキソラン、2 - メチル - 1 , 3 - ジオキソラン、テトラヒドロピラン、2 - メチル - テトラヒドロピランなどがあげられる。

【 0 0 2 8 】

鎖状エーテルとしては、ジエチルエーテル、メチルブチルエーテル、1 - メトキシ - 2 - エトキシエタン、1 , 2 - ジエトキシエタンなどがあげられる。

20

【 0 0 2 9 】

この他、非水電解液に含まれる有機溶媒は、ニトリルまたは窒素や硫黄元素を含む有機溶媒であってもよい。

【 0 0 3 0 】

ニトリル類としては、アセトニトリル、プロピオニトリル、アジボニトリルなどがあげられる。

【 0 0 3 1 】

窒素や硫黄元素を含む有機溶媒としては、N - メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホランなどがあげられる。

30

【 0 0 3 2 】

これらの有機溶媒は、単独種で用いてもよいし、複数種で混合して用いてもよい。また、常温で固体のものでも、電解液として調製したときに液体であればよい。ここで、常温とは、5 ~ 35 の範囲内の温度と定義される。

【 0 0 3 3 】

ポリエチレングリコール誘導体は、 $R_1 - (OCH_2CH_2)_p - OR_2$ (R_1 および R_2 はHではない) で表される化合物である。pは1以上の整数である。このポリエチレングリコール誘導体は、(3) ~ (5) 式の解離平衡を維持しながら、二次電池に必要な電解液の低粘度化を行う。

40

【 0 0 3 4 】

両末端がOHでないポリエチレングリコールにおいて、末端がメチル基である場合、その分子量は、およそ、200 ~ 2000 の範囲にある。リチウムイミドを高濃度に溶解した溶液との相溶性がよく、電解液の粘度調整を行うことができる。ポリエチレングリコール誘導体の末端、つまり、 R_1 および R_2 は、独立にメチル基、エチル基、プロピル基、フェニル基等鎖状飽和炭化水素基、鎖状不飽和炭化水素基、環状飽和炭化水素基または環状不飽和炭化水素基であってもよく、また、これらの官能基に含まれるHの一部またはすべてがFに置き換わっていてもよい。

【 0 0 3 5 】

非水電解液は常温において、単相であり、リチウムイミドの有機溶媒に対する溶解度を

50

超える割合でリチウムイミドを含んでいることが好ましい。このような特性を有する非水電解液は、例えば、常温において、リチウムイミドが析出する、あるいは、溶けきらない割合で、リチウムイミドと有機溶媒とを混合し、単相の溶液となるまで、混合物にポリエチレングリコール誘導体を徐々に添加することによって調製することができる。

【0036】

非水電解液において、ポリエチレングリコール誘導体の添加量が少なすぎる場合、金属塩化物の放電（還元）を十分に行うことができない。一方、非水電解液におけるポリエチレングリコール誘導体の添加量が多すぎる場合、非水電解液に金属塩化物が過剰に溶解し、自己放電が進行しやすくなる。

【0037】

非水電解液におけるリチウムイミドの含有量は、非水電解液中の有機溶媒に完全に溶解する量よりも多く、かつ完全に溶解する量の1.2倍以下程度であることが好ましい。また、非水電解液中、ポリエチレングリコール誘導体を、0wt%を超え、20wt%以下の割合で含んでいることが好ましい。例えば、リチウムイミドがLiTFSIであり、有機溶媒がTHFであり、ポリエチレングリコール誘導体がポリエチレングリコールジメチルエーテルである場合、非水電解液中のLiTFSIおよびTHFの割合は、4:6よりLiTFSIが多く、4.8:6またはこれ以下の割合でLiTFSIを含むことが好ましい。また、非水電解液中、ポリエチレングリコールジメチルエーテル（PEGDMEと略記）を8wt%以上20wt%以下の割合で含んでいることが好ましい。

【0038】

上述した塩を電解質の主成分として含む限り、非水電解液は、他の塩や溶媒を助剤や添加剤等として含んでいてもよい。しかし、非水電解液は、電解質塩として塩素物を含まないことが好ましい。

【0039】

本開示の電気化学エネルギー蓄積デバイスにおける非水電解液は、上述したリチウムイミド、有機溶媒およびポリエチレングリコール誘導体を含むことにより、電極反応に必要な金属塩化物を溶解し、かつ、金属塩化物の過剰な溶解を抑制している。また、電解質塩として塩素イオンは含んでいない。このため、電池の開回路状態（電極反応の平衡状態）では、金属塩化物の解離によって生じる塩素イオンは電極近傍に存在するようになる。非水電解液には塩素イオンよりも大量にあるリチウムイオンやイミドアニオンが存在するため、非水電解液は実質的な塩素イオン伝導性を持たない。これにより、リチウムイオンが正極と負極との間で電荷を運ぶキャリアとなる。

【0040】

1.2 正極

本開示の電気化学エネルギー蓄積デバイスの正極は正極活物質として金属塩化物を含む。具体的には、Cu、BiまたはAgの塩化物を含む。より具体的には、正極活物質は、充電状態で、塩化銅（CuClまたはCuCl₂）、塩化ビスマス（BiCl₃）、または、塩化銀（AgCl）のいずれかである。これらの金属塩化物は、電気化学エネルギー蓄積デバイスにおいて、上記の（3）式から（5）式で表される平衡反応に従い変化する。このため、充電状態において正極活物質が微粒子となり、元の金属塩化物として検出することが困難となる場合がある。特に、塩化銅や塩化ビスマスにおいて、充電状態の結晶形態を特定することが困難になる。

【0041】

正極活物質である金属塩化物は、電池の放電時に還元され、Cu、Bi、Agのいずれかの金属を明確に生成する。充放電時の正極及び負極の化学反応は以下において具体的に説明する。

【0042】

正極は、上記正極活物質を含む正極合剤と、集電体とによって構成されていてもよい。たとえば、金属塩化物を正極活物質に用いる場合は、上記金属塩化物とアセチレンブラックなどの導電性助剤とポリフッ化ビニリデンなどの結着剤とを混合し、正極合剤を構成す

10

20

30

40

50

ることができる。これらの粉末は、そのまま粉体混合したあと成型してもよいし、N - メチル - 2 - ピロリドン (N M P) などの溶媒に分散あるいは溶解して集電体上に塗布することもできる。集電体には、炭素、モリブデン、タングステン、金、白金などを使用することができる。

【 0 0 4 3 】

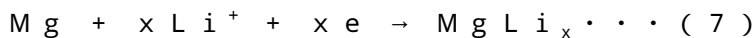
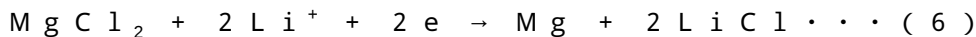
1 . 3 負極

本開示の電気化学エネルギー蓄積デバイスの負極は負極活物質としてリチウムを含む。負極は充電時に非水電解液中のリチウムイオンを取り込み、放電時にリチウムイオンを非水電解液へ放出する。具体的には、リチウム金属、リチウムイオン電池で採用されているリチウムと黒鉛との層間化合物、リチウムを含む合金や酸化物などである。合金は、たとえば、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、ケイ素、スズ、鉛、ビスマスを成分として含む。具体的には、マグネシウム金属と塩化リチウムとの混合物、リチウムとマグネシウムの合金等であってよい。酸化物は、たとえば、チタン、コバルト、ニッケル、ケイ素、スズを成分として含む。

10

【 0 0 4 4 】

また、充電によって、水素化リチウム、フッ化リチウムまたは塩化リチウムが生成する物質であってもよい。塩化マグネシウム ($MgCl_2$) を例にとると、充電時に以下の反応が起きる。



20

【 0 0 4 5 】

(6) 式は、塩化マグネシウムのマグネシウム金属への還元分解であり、(7) 式は、生成したマグネシウム金属と電解液中のリチウムイオンとの合金化反応である。

【 0 0 4 6 】

また、電気化学エネルギー蓄積デバイスとしてハイブリッドキャパシタを作製する場合には、負極材料に電気二重層容量を蓄えることができる炭素材料などを用いることもできる。炭素材料には、活性炭があげられ、ヤシ殻等の天然植物系活性炭、フェノール等の合成樹脂系活性炭、コークス等の化石燃料系活性炭などがあげられる。また、カーボンブラックを賦活化することによって得られる超微粉末活性炭を使用してもよい。

30

【 0 0 4 7 】

負極は、上記負極活物質を含む負極合剤と、集電体とによって構成されていてもよい。負極活物質の粉末は、そのまま成型してもよいし、アセトニトリルなどの溶媒に分散あるいは溶解して集電体上に塗布することもできる。集電体には、炭素、鉄、ニッケル、銅などを使用することができる。

【 0 0 4 8 】

1 . 4 セパレータ

正極と負極とが電氣的に絶縁されており、かつ非水電解液が正極及び負極と接した状態が維持される限り、本実施形態の電気化学エネルギー蓄積デバイスは充放電が可能である。実用上、安定な形態で電気化学エネルギー蓄積デバイスを実現するためには、電気化学エネルギー蓄積デバイスは、二次電池などに一般的に用いられるセパレータをさらに備えていてもよい。セパレータは、電子伝導性を有しない樹脂によって構成された樹脂層であり、大きなイオン透過度を有し、所定の機械的強度および電氣的絶縁性を備えた微多孔膜である。セパレータは、上述した非水電解液に対して耐性を有する材料によって構成されていることが好ましく、例えば、リチウム二次電池に一般的に用いられる。ポリプロピレン、ポリエチレンなどを単独または組み合わせたポリオレフィン樹脂を用いることができる。

40

【 0 0 4 9 】

1 . 5 電気化学エネルギー蓄積デバイス全体の構成

電気化学エネルギー蓄積デバイスとして、二次電池を構成する一例を示す。図 9 は、電気化学エネルギー蓄積デバイスの 1 つであるコイン形二次電池 1 0 1 の一例を示す断面図

50

である。図 9 に示すコイン形二次電池 101 は、正極 31 と、負極 32 と、セパレータ 24 とを備えている。正極 31 は、正極活物質層 23 および、正極活物質層 23 に接触している正極集電体 22 を含む。負極 32 は負極活物質層 26 および負極活物質層 26 に接触している負極集電体 27 を含む。正極活物質層 23 および負極活物質層 26 のすくなくとも一方は上述した金属塩化物を含む。

【0050】

正極 31 および負極 32 は正極活物質層 23 および負極活物質層 26 がセパレータ 24 と接するようにセパレータ 24 を挟んで対向し、電極群を構成している。

【0051】

電極群はケース 21 の内部の空間に収納されている。また、ケース 21 の内部の空間には上述した非水電解液 29 が注入され、正極 31、負極 32 およびセパレータ 24 は非水電解液 29 に含浸されている。セパレータ 24 は、非水電解液 29 を保持する微細な空間を含んでいるため、微細な空間に非水電解液 29 が保持され、非水電解液 29 が正極 31 と負極 32 との間に配置された状態をとっている。ケース 21 の開口は、ガスケット 28 を用いて封口板 25 により封止されている。

【0052】

図 9 では、コイン型の二次電池の形態を示したが、本実施形態の電気化学エネルギー蓄積デバイスは、他の形状を有していてもよい。たとえば、円筒形や角形形状を有していてもよい。また、電気自動車等に用いる大型の形状を有していてもよい。

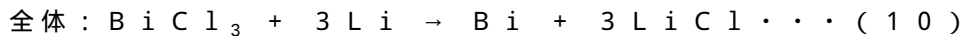
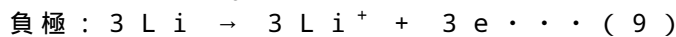
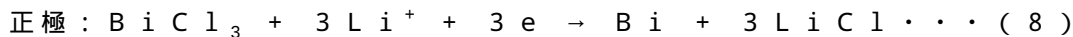
【0053】

2. 電気化学エネルギー蓄積デバイスにおける電極反応

次に、正極活物質として BiCl_3 を使用する電気化学エネルギー蓄積デバイスにおける主な電池反応を説明する。

【0054】

(A) $\text{BiCl}_3 / \text{Li}$ 電池の放電反応

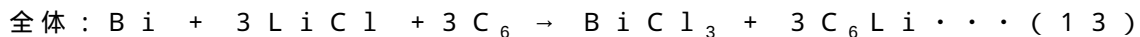
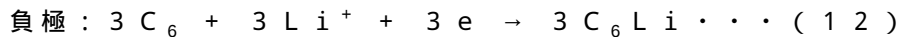
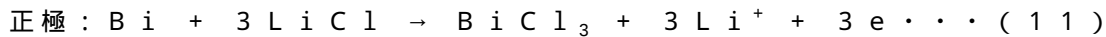


【0055】

(10) 式は、正極活物質から負極活物質へ塩素が移ったような形になっているが、生成した LiCl は、正極内に存在する。つまり、リチウムイオンが負極から正極へ移動し、正極は放電状態で LiCl を含む。

【0056】

(B) LiCl 含有 Bi / C_6 (黒鉛) 電池の充電反応

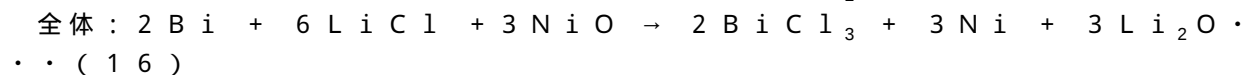
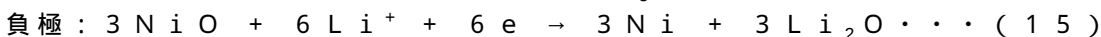
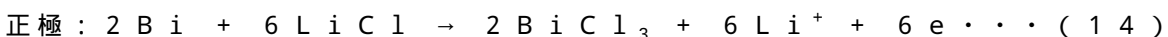


【0057】

(13) 式では、リチウムイオンが正極から負極へ移動する。

【0058】

(C) LiCl 含有 Bi / NiO の充電反応

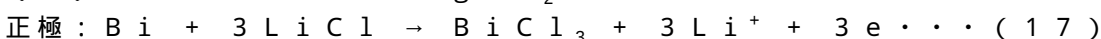


【0059】

(16) 式では、リチウムイオンが正極から負極へ移動する。

【0060】

(D) LiCl 含有 $\text{Bi} / \text{MgCl}_2$ 電池の充電反応



負極： $\text{MgCl}_2 + 2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg} + 2\text{LiCl} \cdots (18)$

$\text{Mg} + x\text{Li}^+ + x\text{e}^- \rightarrow \text{MgLix} \cdots (19)$

全体： $\text{Bi} + 3\text{LiCl} + s\text{MgCl}_2 + t\text{Mg} \rightarrow$

$\text{BiCl}_3 + u\text{Mg} + 2v\text{LiCl} + w\text{MgLix} \cdots (20)$

ただし、 s 、 t 、 u 、 v 、 w 、 x は、 BiCl_3 と MgCl_2 の比、および、 MgCl_2 の反応率によって決まる値である。

【0061】

このように、本開示の電気化学エネルギー蓄積デバイスによれば、非水電解液は、上述したリチウムイミド、有機溶媒およびポリエチレングリコール誘導体を含むことにより、電極反応に必要な金属塩化物を溶解し、かつ、金属塩化物の過剰な溶解を抑制する。したがって、活物質としての金属塩化物が効率よく可逆反応を行うことができ、充放電の可逆性、つまりサイクル特性に優れ、自己放電が抑制された、金属塩化物を正極活物質とする高いエネルギー密度の電気化学エネルギー蓄積デバイスが実現する。

10

【0062】

なお、本実施形態では、二次電池を例に挙げて電気化学エネルギー蓄積デバイスを説明したが、電気化学エネルギー蓄積デバイスは一次電池であってもよい。従来、金属ハロゲン化物、特に、溶解性の高い金属塩化物を使った一次電池は注液式電池に見られるように、使用する直前に電極活物質と電解液を接触させるという使い方がされていた。本実施形態によれば、電極活物質である金属ハロゲン化物と電解液とを接触させ、一次電池を完成させた状態でも、金属ハロゲン化物が電解液に溶解しにくいため、一次電池の特性が低下することが抑制される。

20

【実施例】

【0063】

以下に実施例をあげ、本発明を具体的に説明する。なお、実験は、すべて、室温で、アルゴン雰囲気グローブボックス中で行った。

【0064】

(実施例1)

塩化ビスマス(BiCl_3)を正極活物質、リチウム金属を負極活物質とする電池を組み立て、塩化ビスマスの3電子還元ができる電解液組成があることを確かめた。

【0065】

塩化ビスマス(アルドリッチ製)とアセチレンブラック(電気化学工業製、ABと略記)とポリテトラフルオロエチレン粉末(ダイキン工業製、PTFEと略記)とを、重量比で、 $\text{BiCl}_3 / \text{AB} / \text{PTFE} = 50 / 40 / 10$ となるように混練し、シート状にした。このシートから直径14.8mmのディスクを抜き、同径で100メッシュの白金網(ニラコ製)を圧着して正極を作製した。

30

【0066】

負極は、直径15.8mmのリチウム箔(本城金属製)とした。

【0067】

非水電解液は、 LiTFSI (リチウム・ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド)とTHF(和光純薬工業製)とを、モル比で、 $\text{LiTFSI} / \text{THF} = 4 / 5$ となるように混合し、分子量が約500のPEGDME(ポリエチレングリコールジメチルエーテル、アルドリッチ製)を種々の割合で添加して調製した。調製した電解液は、いずれも、単相で透明な液体であった。

40

【0068】

このようにして作製した正極、負極、非水電解液を、ポリオレフィン系のセパレータとともに、模擬電池ケース(イーシーフロンティア製)に組み込んだ。そして模擬電池を、正極容量に対して300時間率のレートで、放電を行った。

【0069】

図1は、その時の放電曲線をプロットしたもので、重量比率は、非水電解液中に含まれるPEGDMEの含有率を表す。図1より、塩化ビスマスの3電子還元($255\text{mAh} /$

50

gに相当)を引き起こすためには適切なPEG DME含有率があることがわかり、その範囲は8~10wt%である。

【0070】

それぞれの放電後の電池を分解して調べたところ、PEG DMEの添加量が6wt%のものでは、正極表面が乾いたようになっていた。また、PEG DMEの添加量が20wt%以上のものでは過剰に塩化ビスマスが非水電解液に溶解しており、リチウム負極においてビスマスが検出された。

【0071】

(実施例2)

実施例1で組み立てた非水電解液電池のうち、PEG DMEの含有率が8wt%のものを同じようにして組み立て、充放電を行った。充放電条件は、正極容量に対して100時間率レートの定電流、充電上限が3.6V、放電下限電圧が1.7Vとした。

【0072】

図2は、その時の1サイクル目と4サイクル目の充放電曲線をプロットしたものである。図2から良好な充放電を行えることがわかる。

【0073】

(実施例3)

塩化ビスマス(BiCl_3)の非水電解液への過剰な溶解を抑制するために、正極内へ塩化リチウム(LiCl)を混合することが有効であることを確認した。

【0074】

塩化リチウム(アルドリッチ製)と塩化ビスマスとを、モル比で、 $\text{LiCl} / \text{BiCl}_3 = 1 / 1$ となるように混合し、実施例1と同じようにして正極を作製した。比較として、 LiTFSI (キシダ化学製)と塩化ビスマスとを、モル比で、 $\text{LiTFSI} / \text{BiCl}_3 = 1 / 1$ で混合した正極を作製した。

【0075】

非水電解液には、実施例1と同じようにして調製したPEG DMEの含有率が20wt%のものを使用した。

【0076】

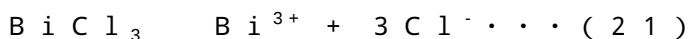
実施例1と同じようにして模擬電池を組み立て、塩化ビスマスの含有量に対して300時間率のレートで放電を行った。

【0077】

図3は、その時の放電曲線をプロットしたものである。図3より、正極に塩化リチウムを混合したものでは、塩化ビスマスの3電子還元が起きていることがわかる。正極に LiTFSI を混合したものでは、放電後の電池を分解して調べると、リチウム負極がビスマスで汚れていた。

【0078】

塩化リチウムを混合する効果については、以下のような平衡反応を左側にずらし、塩化ビスマスの過剰な溶解を抑制するためと考えられる。また、電解液に触れた正極には同定できないX線回折ピークも現れることから、塩化リチウムと塩化ビスマスとから生成する化合物が塩化ビスマスの表面を覆っているとも考えられる。



【0079】

(実施例4)

リチウムイミドを溶解する有機溶媒がプロピレンカーボネートであっても、塩化ビスマス(BiCl_3)に塩化リチウム(LiCl)を混合することで、塩化ビスマスの過剰な溶解を抑制できることを確かめた。

【0080】

非水電解液は以下のようにして調製した。 LiTFSI とプロピレンカーボネート(PCと略記)とを、モル比で、 $\text{LiTFSI} / \text{PC} = 4 / 5$ となるように混合し、PEG DMEを全体の10.2wt%となるように添加して、単相で透明な溶液を得た。

【 0 0 8 1 】

正極は、塩化リチウムと塩化ビスマスを種々の割合で混合し、実施例 1 と同じようにして作製した。

【 0 0 8 2 】

実施例 1 と同じようにして模擬電池を組み立て、塩化ビスマスの含有量に対して 3 0 0 時間率のレートで放電を行った。

【 0 0 8 3 】

図 4 は、その時の放電曲線をプロットしたものである。図 4 より、正極中の塩化リチウムの含有率が増えるにしたがい放電容量が増え、モル比で、 $\text{LiCl} / \text{BiCl}_3 = 1 / 1$ において、塩化ビスマスの 3 電子還元が可能であることがわかる。

10

【 0 0 8 4 】

(実施例 5)

正極活物質に塩化第二銅 (CuCl_2) を用いても、有機溶媒と両末端が OH でないポリエチレングリコールの混合割合が最適な非水電解液があることを確かめた。

【 0 0 8 5 】

塩化第二銅 (アルドリッチ製) とアセチレンブラック (AB と略記) とポリテトラフルオロエチレン粉末 (PTFE と略記) とを、重量比で、 $\text{CuCl}_2 / \text{AB} / \text{PTFE} = 50 / 40 / 10$ となるように混練し、シート状にした。このシートから直径 14 . 8 mm のディスクを抜き、同径で 100 メッシュの白金網 (ニラコ製) を圧着して正極を作製した。

20

【 0 0 8 6 】

負極は、直径 15 . 8 mm のリチウム箔 (本城金属製) とした。

【 0 0 8 7 】

非水電解液は、 LiTFSI と PC とを、モル比で、 $\text{LiTFSI} / \text{PC} = 4 / 5$ となるように混合し、分子量が約 500 の PEGDME を種々の割合で添加して調製した。調製した電解液は、いずれも、単相で透明な液体であった。

【 0 0 8 8 】

このようにして作製した正極、負極、非水電解液を、ポリオレフィン系のセパレータとともに、模擬電池ケースに組み込んだ。そして模擬電池を、正極容量に対して 300 時間率のレートで、放電を行った。

30

【 0 0 8 9 】

図 5 は、その時の放電曲線をプロットしたもので、重量比率は、非水電解液中に含まれる PEGDME の含有率を表す。図 5 より、塩化第二銅の 2 電子還元 (399 mAh/g に相当) を引き起こし過電圧も小さくするためには、PEGDME 含有率が 10 . 2 wt % が最適であることがわかる。含有率が 7 . 4 wt % では、2 電子還元が起きるものの過電圧が大きくなり、PEGDME を含まない場合には、塩化第二銅の電解液への溶解と損失が起きるため 2 電子還元分の放電容量を得ることができない。

【 0 0 9 0 】

(実施例 6)

実施例 5 で組み立てた非水電解液電池のうち、PEGDME の含有率が 10 . 2 wt % のものを同じようにして組み立て、充放電を行った。放電レートは正極容量に対して 100 時間率、放電下限電圧は 1 . 7 V、充電レートは 300 時間率、充電上限電圧は 3 . 6 V とした。

40

【 0 0 9 1 】

図 6 は、その時の放電曲線と充電曲線をプロットしたものであり、良好な充放電を行えることがわかる。

【 0 0 9 2 】

(実施例 7)

銅 (Cu) のナノ粉末と塩化リチウムを混合した正極を充電することにより、塩化第一銅 (CuCl) と塩化第二銅 (CuCl_2) の生成が可能であることを確かめた。また、

50

負極に塩化マグネシウム (MgCl_2) を使用できることを確かめた。

【0093】

銅のナノ粉末 (アルドリッチ製、 $40 \sim 60 \text{ nm}$ 径) と塩化リチウムとを、モル比で、 $\text{Cu/LiCl} = 1/2$ となるように混合した。この混合物と、アセチレンブラック (AB と略記) と、ポリテトラフルオロエチレン粉末 (PTFE と略記) とを、重量比で、混合物 / AB / PTFE = $50/40/10$ となるように混練し、シート状にした。そして、このシートから直径 14.8 mm のディスクを抜き、 100 メッシュの白金網を圧着して正極を作製した。

【0094】

第1の電池では、負極は、直径 15.8 mm のリチウム箔 (本城金属製) とした。

10

【0095】

第2の電池では、負極に塩化マグネシウムを用いて、以下のようにして作製した。塩化マグネシウム (アルドリッチ製) を粉砕し、アセチレンブラック (AB と略記) と、ポリブタジエン (アルドリッチ製、PB と略記) とを、重量比で、 $\text{MgCl}_2/\text{AB}/\text{PB} = 85/10/5$ となるように混合し、シートを作製した。このシートから直径 15.8 mm のディスクを抜き、 100 メッシュのステンレス 304 金網を圧着して負極とした。

【0096】

非水電解液は、リチウム・ビス (トリフルオロメタンスルホン) イミド (LiTFSI と略記) とテトラヒドロフラン (THF と略記) とを、モル比で、 $\text{LiTFSI}/\text{THF} = 4/5$ となるように混合し、分子量が約 1000 の PEGDME を、 $8 \text{ wt}\%$ の割合で添加して調製した。

20

【0097】

このようにして作製した正極、負極、非水電解液を、ポリオレフィン系のセパレータとともに、模擬電池ケースに組み込んだ。そして模擬電池を、正極容量に対して 300 時間率のレートで、充電した。また、 MgCl_2 を負極に用いた第2の電池では、放電も行った。

【0098】

図7は、その時の充放電曲線をプロットしたものである。リチウム金属を負極とする第1の電池では、充電において、およそ 2.8 V と 3.4 V に平坦部分があり、それぞれ、塩化第一銅および塩化第二銅が生成していることがわかる。第2の電池では、およそ 2 V から 2.7 V にかけて電圧上昇のスロープがあり、その後、 2.7 V および 3.3 V において平坦部分がある。これは、充電において、 MgCl_2 が Mg に還元され、さらに、生成した Mg が正極から供給されるリチウムと反応して合金化するためである。

30

【0099】

図7より、充電後、第2の電池を放電できることがわかる。放電後、 Mg 、および、 Mg とリチウムに相当する X 線回折ピークを確認できることから、放電容量が少ないのは、負極の利用率が低下したためと考えられる。

【0100】

(実施例8)

塩化銀 (AgCl) を正極活物質として、リチウム金属を負極活物質として電池を組み立て、充放電が行えることを確認した。

40

【0101】

塩化銀の正極は以下のようにして作製した。2枚の銀箔 (ニラコ製、厚さ 0.1 mm) を 1 M 濃度の塩化ナトリウム (NaCl) 水溶液中で対向させ、一方の銀箔に 0.58 mA/cm^2 の電流密度のアノード電流を1時間流し、塩化銀を生成させた。そして、直径 14.8 mm のディスクに抜いて、正極とした。

【0102】

負極は、直径 15.8 mm のリチウム箔とした。

【0103】

非水電解液は、リチウム・ビス (トリフルオロメタンスルホン) イミド (LiTFSI

50

I と略記) とテトラヒドロフラン (THF と略記) とを、モル比で、LiTFSI / THF = 4 / 5 となるように混合し、分子量が約 500 の PEGDME を、8 wt % の割合で添加して調製した。

【0104】

このようにして作製した正極、負極、非水電解液を、ポリオレフィン系のセパレータとともに、模擬電池ケースに組み込んだ。そして模擬電池を、正極容量に対して 100 時間率のレートで、充放電を行った。

【0105】

図 8 は、その時の 1 サイクル目と 4 サイクル目の充放電曲線をプロットしたものである。電池の理論電圧は、以下の式で計算することができ、図 8 の充放電曲線とよく対応することがわかる。

10



【0106】

なお、実施例 1 ~ 8 では、リチウムイミドに LiTFSI を用いたが、Li(XSO₂NSO₂Y) (ただし、X および Y は、F、C_nF_{2n+1}、(CF₂)_m のいずれかである。また (CF₂)_m は、環状のイミドアニオンを形成する。) で表されるリチウムイミドを用いても、同じような効果を得ることができる。

【産業上の利用可能性】

【0107】

本願に開示された電気化学エネルギー蓄積デバイスは、スマートフォン、携帯電話、携帯情報端末、パーソナルコンピュータ、ビデオカメラ、携帯用ゲーム機器などの電源として有用である。また、電動工具、掃除機、ロボットなどの駆動用電源として、さらに、ハイブリッド電気自動車、プラグインハイブリッド電気自動車、燃料電池自動車などにおける電気モーターの駆動あるいは補助する電源として利用できる。

20

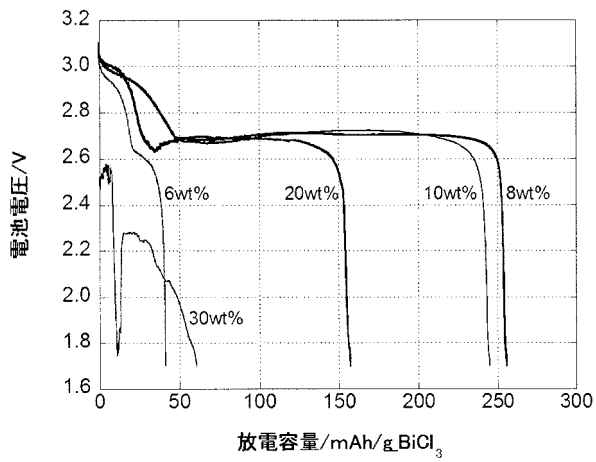
【符号の説明】

【0108】

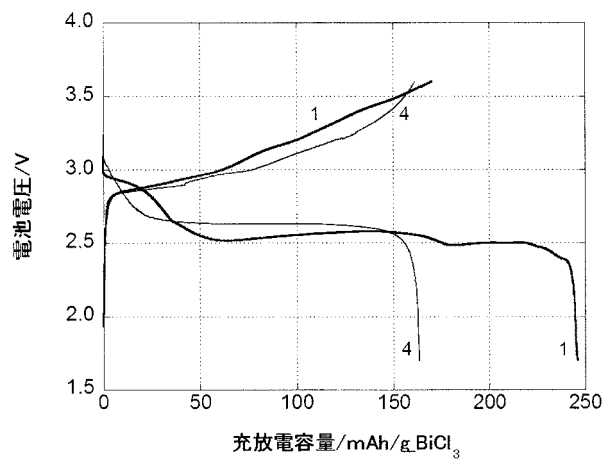
- 21 ケース
- 22 正極集電体
- 23 正極活物質層
- 24 セパレータ
- 25 封口板
- 26 負極活物質層
- 27 負極集電体
- 28 ガスケット
- 29 非水電解液
- 31 正極
- 32 負極
- 101 コイン形二次電池

30

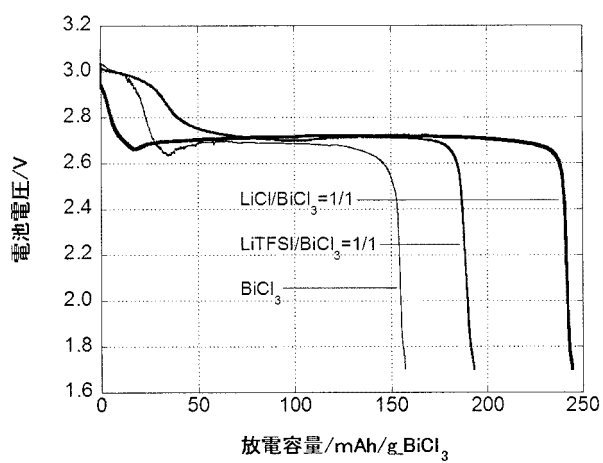
【図 1】



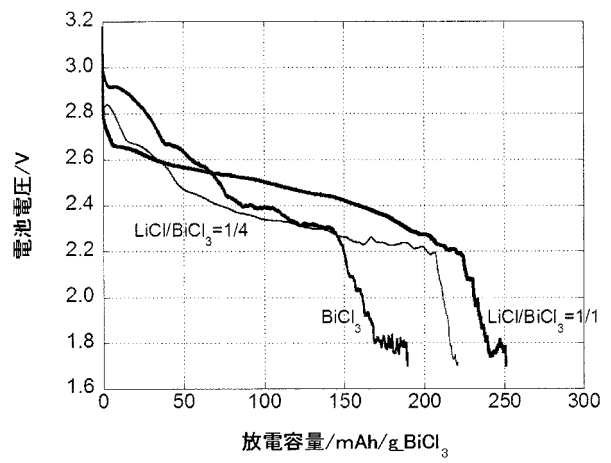
【図 2】



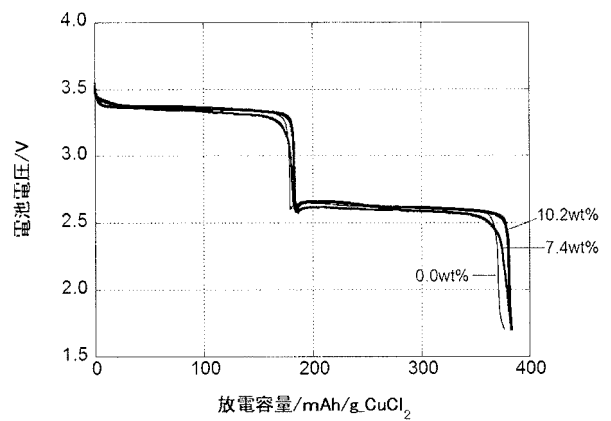
【図 3】



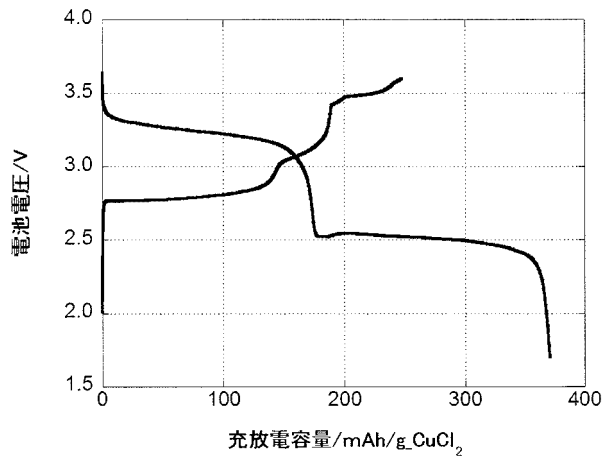
【図 4】



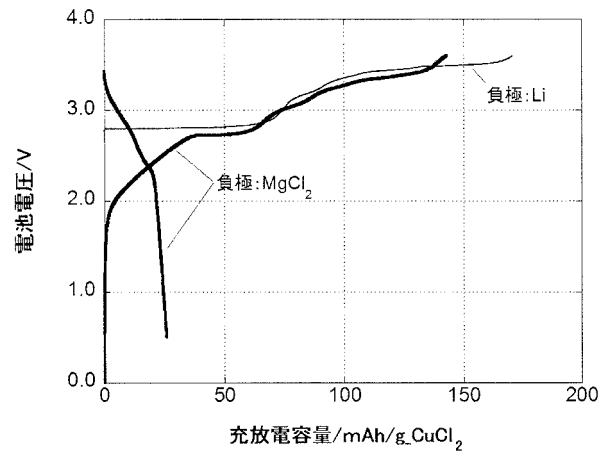
【図 5】



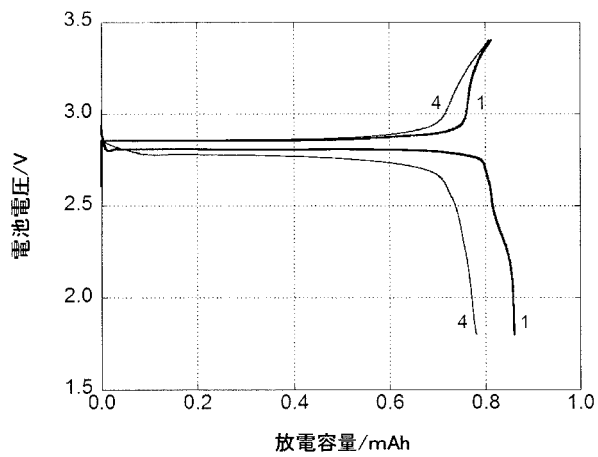
【図 6】



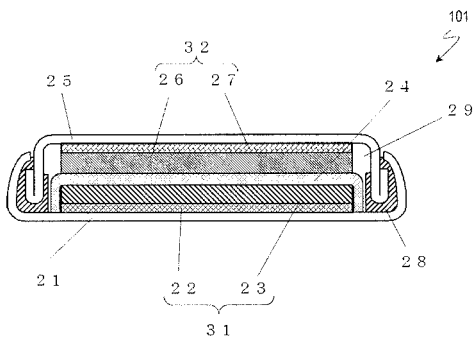
【図 7】



【図 8】



【図 9】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
H 0 1 M	4/58	(2010.01)	H 0 1 M	4/58
H 0 1 M	10/0569	(2010.01)	H 0 1 M	10/0569
H 0 1 M	4/46	(2006.01)	H 0 1 M	4/46
H 0 1 M	6/16	(2006.01)	H 0 1 M	6/16
				A

(74)代理人 100135703

弁理士 岡部 英隆

(74)代理人 100188813

弁理士 川喜田 徹

(74)代理人 100184985

弁理士 田中 悠

(74)代理人 100202197

弁理士 村瀬 成康

(72)発明者 松井 徹

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内

(72)発明者 中田 明良

京都府宇治市五ヶ庄 国立大学法人京都大学内

(72)発明者 平井 敏郎

京都府宇治市五ヶ庄 国立大学法人京都大学内

(72)発明者 山木 準一

京都府宇治市五ヶ庄 国立大学法人京都大学内

(72)発明者 小久見 善八

京都府宇治市五ヶ庄 国立大学法人京都大学内

F ターム(参考) 5E078 AA05 AA08 AA15 AB02 AB12 BA26 BA30 BA44 BA53 CA06
 DA02 DA05 DA06 HA03 HA05
 5H024 AA06 AA11 AA12 AA14 FF15 FF17 FF19
 5H029 AJ03 AK04 AK11 AK18 AL02 AL07 AL11 AL12 AM02 AM03
 AM04 AM05 AM07 EJ11 EJ12 HJ02
 5H050 AA02 AA08 BA15 CA10 CA17 CA29 CB02 CB08 CB09 CB11
 CB12 HA02